

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-035667

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

G01N 21/35

G01N 21/03

(21)Application number : 2001-223821

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2001

(72)Inventor : KIMATA YOSHINORI
MATSUSHIMA YOSHIAKI**(54) MEASURING METHOD FOR CONCENTRATION OF SILANOL GROUP****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a measuring method for the concentration of a silanol group in a substance containing moisture in a trace amount.

SOLUTION: In the method, the concentration of the silanol group in a sample containing the moisture in the trace amount is measured by a near-infrared and infrared absorptiometric method. In the measuring method, an extinction (A1) at a band of a wave number of 3,500 to 3,800 cm⁻¹ as the characteristic absorption band of both water and the silanol group and an extinction (A2) at a band of a wave number of 5,100 to 5,400 cm⁻¹ as the characteristic absorption band of only the water are measured by a transmission method in a state that the sample is put into a cell, and the concentration of the silanol group in the sample is measured on the basis of an extinction (A4) which subtracts an extinction (A3) based on a moisture amount corresponding to the extinction (A2) from the extinction (A1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-35667

(P2003-35667A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 1 N 21/35		G 0 1 N 21/35	Z 2 G 0 5 7
21/03		21/03	A 2 G 0 5 9
			Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-223821(P2001-223821)

(22) 出願日 平成13年7月25日(2001.7.25)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 木全 良典

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社新製品開発研究所内

(72) 発明者 松島 良明

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社新製品開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラノール基濃度の測定方法

(57) 【要約】

【課題】 微量の水分を含む物質中のシラノール基の濃度の測定方法の提供。

【解決手段】 微量の水分を含む試料中のシラノール基濃度を近赤外・赤外線吸光光度法で測定する方法において、測定試料をセルに入れた状態で透過法により、水とシラノール基の双方の特性吸収帯である波数3500~3800 cm^{-1} 帯における吸光度 (A_1) と水のみの特性吸収帯である波数5100~5400 cm^{-1} 帯における吸光度 (A_2) とを測定し、前記吸光度 (A_1) のうちから吸光度 (A_2) に対応する水分量に基づく吸光度分 (A_3) を差し引いた吸光度 (A_4) に基づき、前記測定試料中のシラノール基濃度を測定することを特徴とするシラノール基濃度の測定方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微量の水分を含む試料中のシラノール基濃度を近赤外・赤外線吸光度法で測定する方法において、測定試料をセルに入れた状態で透過法により、水とシラノール基の双方の特性吸収帯である波数3500～3800 cm^{-1} 帯における吸光度 (A_1) と水のみ特性吸収帯である波数5100～5400 cm^{-1} 帯における吸光度 (A_2) とを測定し、前記吸光度 (A_1) のうちから吸光度 (A_2) に対応する水分量に基づく吸光度分 (A_3) を差し引いた吸光度 (A_4) に基づき、前記測定試料中のシラノール基濃度を測定することを特徴とするシラノール基濃度の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微量の水分を含むハロゲン化ケイ素化合物中の微量シラノール基の濃度の測定に適するシラノール基濃度の測定方法に関するものであり、赤外線光と近赤外線光の吸光度を利用するものである。

【0002】

【従来の技術】 四塩化ケイ素に代表されるハロゲン化ケイ素化合物は、水に対する反応性が高く、空気中に含まれる水蒸気に接触しただけでも加水分解して塩化水素ガスを発生するとともに、Si-Cl 結合がシラノール基Si-OHに変化する。ハロゲン化ケイ素化合物は、各種有機ケイ素化合物合成の重要な出発原料であるのみならず、半導体工業におけるCVD 用材料など高純度を要求される用途に用いられることから、当該製品中のシラノール基濃度は金属系微量不純物とともに重要な品質決定要素である。従来、ケイ素化合物中に含まれるシラノール基を定量する方法としては、その化学反応性を用いた方法が幾つか提案されている。一例を挙げると、メチルリチウムをシラノール基と反応させ、発生したメタンを定量することによりシラノールの量を求める方法が知られている【S.C.Antakli, J.Serpinet, Chromatographia, Vol.23, No.10, p.767-769(1987)】。しかしながら、上記分析方法ではSi-Cl結合のみならずSi-Cl 結合もメチル化するためシラノール基を選択的に分析することは不可能である。また、化学反応性を用いた方法は、多くの場合、化学反応性の高いクロロシラン類などハロゲン化ケイ素への適用は困難である。

【0003】 赤外吸収スペクトル法により3000～3700 cm^{-1} におけるシラノール基の赤外線特性吸収を利用して、シラノール基濃度を測定することは、原理的には可能である。しかしながら、上記波数領域における吸収は、水のヒドロキシル基による吸収と重なって観測されるため、シラノール基のみの赤外吸収強度を測定することは事実上不可能である。これに対して近赤外吸収帯を利用すると、水とシラノールの吸収は、それぞれ5100～5200 cm^{-1} および4500 cm^{-1} 付近に別々に観測される。本発明者

らは、上記光線の吸収を利用して、シリカ中のシラノール基濃度を近赤外吸収スペクトル法により測定する方法を提案した(特願平2000-021404号)。当該発明によれば水の影響を受けることなくシラノール基のみが分析できるが、近赤外吸収帯は禁制遷移であるがためにモル濃度あたりの吸光度、すなわちモル吸光係数が赤外吸収帯の1/10～1/100 しか無く、1 mM 以下の微量分析を行うことは困難であった。

【0004】 赤外吸収スペクトル法の感度不足を解決する手段として、光路にセットする試料セルの長さ(一般に光路長またはセル長と称される)を50～150mm 程度に長くしたセルを用いることによって、より高い吸光度を観測する方法が開示されている(特開平9-318525号公報)。しかし、この場合においてもシラノール基に由来する吸光度のみならず、同時に水のヒドロキシル基による吸収強度も増加するため、両者が重複する赤外吸収帯からシラノール基のみの赤外吸収強度を正確に測定することはできない。したがって、該方法では濃度基準とする標準試料の調製段階から微量水分の混入を阻止するために不活性ガス雰囲気置換したグローブボックス内で濃度調製を行うなど、効率の悪い作業を余儀なくされる問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明においては、水の影響を排除して1 mM 以下例えば0.01～0.1 mM という微量シラノール基濃度の測定が可能で、かつ操作が簡便で品質管理用途に適するシラノール基の測定方法の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ヒドロキシル基の特性吸収が観測される赤外吸収スペクトルと近赤外吸収スペクトルを同時に測定し、モル吸光係数が大きく高感度な定量分析に適した赤外領域におけるフリーヒドロキシル基伸縮振動特性吸収帯(波数3500～3800 cm^{-1} の領域)における吸光度をシラノール基の定量に用いるとともに、当該吸収帯に重複した水のヒドロキシル基による吸収強度分〔水分濃度のみを反映した近赤外スペクトルの伸縮振動・変角振動結合吸収帯(波数5100～5400 cm^{-1} の領域)から算出する〕を、前記吸光度から差し引いて得られる吸光度に基づく吸光度法によれば、試料中の1 mM 以下のシラノール基の定量分析が可能になることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、微量の水分を含む試料中のシラノール基濃度を近赤外・赤外線吸光度法で測定する方法において、測定試料をセルに入れた状態で透過法により、水とシラノール基の双方の特性吸収帯である波数3500～3800 cm^{-1} 帯における吸光度 (A_1) と水のみ特性吸収帯である波数5100～5400 cm^{-1} 帯における吸光度 (A_2) とを測定し、前記吸光度 (A_1) のうちから、吸光度 (A_2) に対応する

水分量に基づく吸光度分 (A_s) を差し引いた吸光度 (A_0) に基づき、前記測定試料中のシラノール基濃度を測定することを特徴とするシラノール基濃度の測定方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において測定対象となり得る試料は、微量の水分を含む物質であるが、液体または固体のいずれであっても例えば10ppm以下程度の微量の水分を含んでいるために、実質的に制限はなく、有機化合物または無機化合物のいずれでもよいし、また単一化合物または複数化合物の混合物であってもよい。本発明においては、試料をセルに入れて透過法によって近赤外・赤外線吸光度を測定するために、吸光度測定用の試料は液体である必要があるが、有機溶剤等に溶解する固体は、溶液試料として近赤外・赤外線の吸光度を測定できるため、やはり本発明の測定方法の測定対象となり得る。

【0008】本発明において、特に好ましい測定試料は、1ppm以下程度の微量の水分とシラノール基が共存する四塩化珪素または六塩化二珪素等のハロゲン化珪素、およびアルコキシシラン等である。上記四塩化珪素、六塩化二珪素およびアルコキシシラン等は、測定のための試料の取扱い時に空気中の水分と触れて、加水分解を起こし、シラノール基が新たに生成するため、そのような加水分解が起こらない雰囲気下で取り扱う必要がある。例えば、試料を赤外線光の測定用のセルに入れる場合等は、不活性ガスで置換したグローブボックス内で操作を行うことが好ましい。本発明において測定の対象とする四塩化珪素、六塩化二珪素およびアルコキシシランにおけるシラノール基の濃度は、0.01~1

mm程度であり、かかる微量を高精度に分析するために、それらの試料は希釈することなくそのまま吸光度測定に使用することが好ましい。

【0009】本発明においては、前記のとおり、水とシラノール基の双方の特性吸収帯である波数3500~3800cm⁻¹帯の赤外線光および水のみ特性吸収帯である波数5100~5400cm⁻¹帯の近赤外線光に対する試料の吸光度を、透過法によって測定する。その際に使用する試料セルとしては、光路長が1~50mmのものが好ましく、少ない試料量で測定する場合には、1~20mmのものが好ましい。セルの材質としては、石英ガラス、バイレックス（登録商標）ガラスまたはフッ化カルシウムが好適である。

【0010】近赤外線光および赤外線光の吸光度の測定に使用する機器としては、近赤外線領域もスキャンできる赤外線分光光度計であればよい。以下に機器の一例およびその好ましい操作条件を示す。

機器：ニコレー製 MAGNA 750型フーリエ変換赤外線分光光度計

光源：タングステンハロゲンランプ

ビームスプリッタ：フッ化カルシウム

検出器：DTGS

測定用セル：5mm（液体用石英セル）

測定波数領域：7000~3000cm⁻¹

波数分解能：8cm⁻¹

積算回数：32回

測定雰囲気：窒素

測定時の温度：25℃

【0011】本発明における波数3500~3800cm⁻¹の吸収帯は、 α 基の伸縮振動吸収帯であり、他方波数5100~5400cm⁻¹の吸収帯は、水の伸縮振動と変角振動による吸収帯である。本発明においては、シラノール基の α 伸縮基準振動に基づく波数3500~3800cm⁻¹の赤外吸光度測定値に基づき、試料中のシラノール基の濃度を測定する。吸光度から濃度（mM）への変換は、シラノール基濃度が既知のオルガノシラノール（以下基準物質といふことがある）の有機溶剤溶液の吸光度と対比させるという常法に従えばよい。本発明において試料の測定によって得られる波数3500~3800cm⁻¹の赤外吸光度測定値 (A_s) には、シラノール基以外に共存する水の α 基の伸縮振動による吸収分 (A_w) が含まれており、シラノール基単独の波数3500~3800cm⁻¹の赤外吸光度 (A_0) を知る必要があり、それは次式（1）で求めることができる。

$$A_0 = A_s - A_w \quad (1)$$

上記式（1）における A_w は、別途シラノール基を含まず水を微量に含む物質たとえば四塩化炭素等の有機溶剤を測定試料として、波数5100~5400cm⁻¹の吸収帯および波数3500~3800cm⁻¹の吸収帯の吸光度（それぞれ A_{w1} 、 A_{w2} とする）を測定することにより両吸光度の強度比をあらかじめ求めておけば、次式（2）によって、その強度比と前記 A_s （試料の測定によって得られた波数5100~5400cm⁻¹の吸収帯の吸光度）とから求められる。後記した実施例1の測定によって得られた A_{w2}/A_{w1} 値は7.37であった。

$$A_0 = A_s \times (A_{w2}/A_{w1}) \quad (2)$$

【0012】前記吸光度 (A_s) からシラノール基濃度の換算に際しては、吸光度法において一般的に使用される検量線を使用することが好ましい。後記した参考例においては、基準物質としてトリメチルシラノールを使用して、その四塩化炭素溶液（シラノール基濃度；0~5.8 mMの範囲で複数水準）を調製し、各標準溶液につき、波数5100~5400cm⁻¹の吸収帯および波数3500~3800cm⁻¹の吸収帯の吸光度を測定したのち、前記式（1）および（2）を用いて赤外吸光度 (A_0) を得て、濃度と A_0 の関係を検量線に表した。なお、本発明において前記吸光度 (A_s) からシラノール基濃度を得るための検量線の作成に使用する基準物質として、上記したトリメチルシラノール以外に、トリフェニルシラノール、トリエチルシラノール、ジメチルシランジオール、ジエチルシランジオール、1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジヒド

ロキシジシロキサン、ジターシャリブチルシランジオール、トリフェニルシラノールまたはジフェニルシランジオール等が使用できる。反応性の低い化合物ほど基準物質として好ましく使用することができ、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジヒドロキシジシロキサンまたはジターシャリブチルシランジオールは、常温下で大気中で取り扱っても問題がない点で特に好ましい。

【0013】以下に、参考例および実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【参考例】基準物質としてトリメチルシラノール〔信越化学工業（株）製〕を選択し、検量線作成のために吸光度を測定した。シラノール基濃度を0 mM（溶剤のみ）、5.83 mM、0.583 mM、0.117 mM、0.0583 mM、0.0117 mMに調製した四塩化炭素溶液の標準試料に*

*について、光路長5mmのバイレックスガラスセルを用いて波数5100~5400 cm^{-1} の吸収帯および波数3500~3800 cm^{-1} の吸収帯の吸光度を測定した。各標準試料において3500~3800 cm^{-1} の吸収帯における吸収ピーク強度（ A_1 ）から、水の寄与分の吸光度（ A_w ）を差し引いた吸光度（ A_2 ）を求めた結果は表1のとおりとなった。なお、前記吸光度（ A_2 ）は、5100~5400 cm^{-1} の吸光度測定値（ A_1 ）に7.37を乗じて求めた。なお、上記7.37は、溶剤のみの試料について5284 cm^{-1} および3695 cm^{-1} における吸光度を測定して得られたそれらの吸光度の強度比である。吸光度（ A_2 ）を基準物質のトリメチルシラノールのモル濃度に対してプロットすることにより、図1の検量線が得られた。

【0014】

【表1】

No.	シラノール基濃度 mM	正味のシラノール基吸光度			
		A_1	A_2	A_w (計算値)	A_4
1	5.83	0.5540	0.0051	0.0376	0.5164
2	0.583	0.0794	0.0041	0.0302	0.0492
3	0.117	0.0385	0.0039	0.0287	0.0098
4	0.0583	0.0350	0.0041	0.0302	0.0048
5	0.0117	0.0331	0.0044	0.0324	0.0007

【0015】

【実施例1】被検試料として市販のテトラエトキシシラン試薬0.157 gを四塩化炭素に溶解して10 mL溶液にした。得られた溶液について、赤外・近赤外スペクトルを測定した。各々のスペクトルから得られた吸光度は以下の通りであった。

赤外スペクトル : $A_1 = 0.0532$

近赤外スペクトル : $A_2 = 0.0036$

水の寄与分の吸光度 $A_w = A_2 \times 7.37 = 0.0265$

$A_4 = A_1 - A_w = 0.0267$

図1の検量線を使用して濃度に換算すると、試料溶液中のシラノール基濃度は0.32 mMとなり、これをテトラ

エトキシシラン中の濃度で言えば0.02 mmol/gとなる。

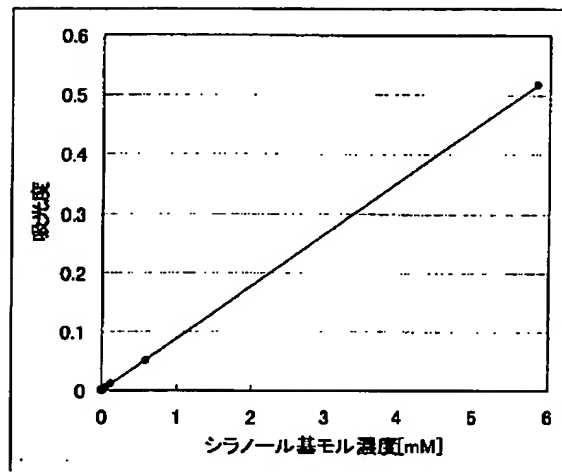
【0016】

【発明の効果】本発明の方法によれば、簡便かつ迅速な赤外分光法により、微量の水分が共存する試料液中のシラノール基の濃度を低濃度まで高精度に測定できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、シラノール基濃度を横軸に、他方シラノール基のみが寄与した3500~3800 cm^{-1} の吸収帯における吸光度を縦軸にとった座標面上に、濃度の異なる幾つかのトリメチルシラノールの標準溶液についての測定値をプロットして得た検量線である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2G057 AA01 AB02 AB06 AC01 BA01
BB01 BB02
2G059 AA01 BB04 CC09 CC12 EE01
EE10 EE12 FF08 GG10 HH01
HH06 KK01 LL02 MM01 MM12